

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(5)

(11)Publication number : 11-047612

(43)Date of publication of application : 23.02.1999

(51)Int.Cl.

B01J 35/02  
B01J 37/02  
B01J 37/08

(21)Application number : 09-219970

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 31.07.1997

(72)Inventor : DOMOTO TADANORI

## (54) PREPARATION OF PHOTOCATALYST BODY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a photocatalyst body which has a photocatalyst layer on a supporting material and has an excellent oxidative decomposition efficiency by applying a dispersion containing photocatalyst fine particles and a resin powder which is hard to deposit on the photocatalyst fine particles, and heating the applied layer to sinter the contact part between particles of the resin powder.

**SOLUTION:** The photocatalyst body useful for the antimicrobial treatment, the purifying treatment, etc., has the structure that the photocatalyst layer 2 is provided on the support 1. The photocatalyst layer 2 having a fine air layer between resin and photocatalyst fine particles which are dispersed in the calcined layer of polytetrafluoroethylene powder, is prepared by first applying a dispersion containing polytetrafluoroethylene powder and photocatalyst fine particles on the supporting material 1, then removing the solvent in the applied layer by evaporation, then calcining the coated layer thus obtained to sinter and to bind the contact part between particles of the polytetrafluoroethylene powder, and cooling. The calcination is carried out under atmospheric pressure and the viscosity of the molten resin of  $\geq 108$  poise.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-47612

(43)公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 0 1 J 35/02  
37/02  
37/08

識別記号

Z A B  
3 0 1

F I

B 0 1 J 35/02  
37/02  
37/08

Z A B J  
3 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-219970

(22)出願日 平成9年(1997) 7月31日

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 道本 忠憲

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 松月 美勝

(54)【発明の名称】 光触媒体の製造方法

(57)【要約】

【課題】ポリテトラフルオロエチレン粉末と光触媒微粒子とを含有するディスパージョンの塗布・焼成で光触媒層を形成することにより、酸化分解効率に優れた光触媒体を提供する。

【解決手段】支持体上に光触媒層を設けた光触媒体の製造方法であり、光触媒微粒子と光触媒微粒子に対し難溶着性の樹脂粉末、例えばポリテトラフルオロエチレン粉末とのディスパージョンを支持体上に塗布し、この塗布層を加熱して樹脂粉末間を焼結する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に光触媒層を設けた光触媒体の製造方法であり、光触媒微粒子と該光触媒微粒子に対し難溶着性の樹脂粉末とのディスパージョンを支持体上に塗布し、この塗布層を加熱して樹脂粉末間を焼結することを特徴とする光触媒体の製造方法。

【請求項2】樹脂粒子焼結時の熔融粘度が10°ポアズ以上である請求項1記載の光触媒体の製造方法。

【請求項3】塗布層の加熱を無加圧下で行う請求項1または2記載の光触媒体の製造方法。

【請求項4】樹脂粉末がポリテトラフルオロエチレン粉末である請求項1～3何れか記載の光触媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は抗菌、除菌、防汚、防臭、浄化等に使用する光触媒体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化物半導体である酸化チタン等の光触媒微粒子にバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると、励起により電子及び正孔が発生され、表面に近接した有機物や微生物が酸化により分解され、無機酸化物においては、最終酸化物にまで酸化されるに至る。そこで、この光触媒微粒子をバインダーで担持させた光触媒体を所定の場所に配設し、空气中に浮遊する細菌や臭気性ガスを分解して抗菌、除菌、防汚、防臭、浄化等を行うことが提案されている。

【0003】従来、光触媒体の製造方法として、ビニルエーテルフルオロオレフィンコポリマーやビニルエーテルフルオロオレフィンコポリマー等のフッ素系ポリマーとイソシアネート系硬化剤等の架橋剤と光触媒微粒子との溶剤溶液を支持体上に塗布し、この塗布層を架橋反応で硬化させること方法が公知である（特開平7-171408号）。この方法により製造された光触媒体においては、難分解性であるフッ素系ポリマーを光触媒微粒子のバインダーとしているから、活性化光触媒微粒子でバインダーが酸化劣化されるのをよく防止でき、光触媒微粒子の安定な結着が期待できる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、光触媒微粒子の表面の大部分がバインダーで覆われ、光触媒微粒子と空気との直接的な接触がそれだけ少なくなるので、空气中の細菌等に対する光触媒微粒子の酸化分解率の低下が避けられない。

【0005】ところで、フッ素系ポリマーの製膜法として、フッ素系ポリマーのディスパージョンを塗布し、加熱により塗布膜中の溶媒を蒸発させ、更に加熱焼成によりフッ素系ポリマー粒子間を焼結することが知られている。この製膜法では、焼成に、前記した架橋硬化法に較

べ相当高温（370～390℃）の加熱が必要である。

しかしながら、本発明者の検討結果によれば、フッ素系ポリマーとして特にポリテトラフルオロエチレンを使用し、このポリテトラフルオロエチレン粉末と光触媒微粒子とのディスパージョンを塗布し、この塗布層を焼成して得た光触媒層は、上記架橋硬化法による光触媒層に較べ、著しく優れた分解性能を呈することが判明した。

【0006】この高分解性能の原因を解明するために、その光触媒層の組織を顕微鏡で観察したところ、光触媒微粒子と樹脂との間に空気層が存在し、この空気層が繋がって連続気泡状を成していることが判明した。上記空気層の形成は、ポリテトラフルオロエチレンポリマーがビニルエーテルフルオロオレフィンコポリマーやビニルエーテルフルオロオレフィンコポリマー等のフッ素系ポリマーに較べて難溶着性であり、しかも、光触媒微粒子に較べてポリテトラフルオロエチレンポリマーの熱収縮率が著しく大きいために、焼成後の冷却時、光触媒微粒子と樹脂との界面が剥離され、樹脂の冷却収縮に伴いその剥離箇所の空間が拡大されていく結果であると推察される。この推察の妥当性は、焼成による光触媒層の形成において、ポリテトラフルオロエチレンポリマーに代えパーフルオロアルキルビニルエーテルテトラフルオロエチレンコポリマーを用いると、顕著な分解性能の低下が観られることから、裏付けられる。

【0007】本発明の目的は、上記知見に基づき、ポリテトラフルオロエチレン粉末と光触媒微粒子とを含有するディスパージョンの塗布・焼成で光触媒層を形成することにより、酸化分解効率に優れた光触媒体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る光触媒体の製造方法は、支持体上に光触媒層を設けた光触媒体の製造方法であり、光触媒微粒子と光触媒微粒子に対し難溶着性の樹脂粉末、例えばポリテトラフルオロエチレン粉末とのディスパージョンを支持体上に塗布し、この塗布層を加熱して樹脂粉末間を焼結することを特徴とする構成である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。図1は本発明により製造される光触媒体を示している。図1において、1は支持体である。2は支持体1上に設けた光触媒層であり、焼結されたポリテトラフルオロエチレン粉末の焼成層内に光触媒微粒子が分散され、樹脂と光触媒微粒子との間に微小空気層が形成され、焼結されたポリテトラフルオロエチレン粉末間の間隙が上記空気層に繋がって連続気泡組織となっている。上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂と光触媒微粒子との間の空気層の厚みは、数ナノメートル～数ミクロンの微細間隙であり、水等の液体の通過は生じないが、連続気泡のために空気は充分に出入りし

得る。

【0010】本発明により光触媒体を製造するには、ポリテトラフルオロエチレン粉末と光触媒微粒子とを含有したディスパージョンを支持体に塗布し、加熱により塗布層中の溶媒を蒸発除去し、更に加熱焼成によりポリテトラフルオロエチレン粒子間を焼結し、ついで冷却し、この冷却時、ポリテトラフルオロエチレン樹脂の光触媒微粒子よりも大なる熱収縮及びポリテトラフルオロエチレン樹脂の光触媒微粒子に対する非融着性のために、光触媒微粒子とポリテトラフルオロエチレン樹脂との間に空気層が生成される。また、焼成時でのポリテトラフルオロエチレン粉末の熔融粘度は $10^4$ ポアズ以上であり、流動せずに粒形状が保持され、かつ焼成が無加圧で行われるから、焼結されたポリテトラフルオロエチレン粉末間に間隙が残存される。従って、光触媒層は連続気泡組織となる。

【0011】上記光触媒微粒子には、優れた光触媒活性を呈するアナターゼ型酸化チタン微粒子を使用することが好ましい。また、光触媒微粒子の活性を高めるために、アルカリ金属イオンを担持させることができる。上記ポリテトラフルオロエチレン粉末の粒径は、 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、光触媒微粒子の粒径は、 $0.007 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、連続気泡組織の光触媒層の気孔率は通常 $5 \sim 30\%$ である。上記ディスパージョンの光触媒微粒子配合量が多すぎると、ポリテトラフルオロエチレンによる光触媒微粒子間の結着強度が不十分となるので、ポリテトラフルオロエチレン粉末/光触媒微粒子の混合比は、 $3/7 \sim 8/2$ とすることが好ましい。上記光触媒微粒子に対し難溶着性の樹脂粉末としては、超高分子ポリエチレン等も使用可能である。

【0012】上記支持体には、焼成時の加熱によっても変形等を生じない耐熱性を有するものが使用され、例えば、アルミニウム、ステンレス等の金属箔やポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等の耐熱性プラスチックフィルムや耐熱性プラスチックを含まないガラス繊維やポリアミド繊維の織物やガラス繊維、セラミックス繊維、金属繊維、炭素繊維の単独または混合物のフェルト状物やガラス繊維、セラミックス繊維、金属繊維、炭素繊維の単独または混合物の網状物等を使用できる。上記支持体へのディスパージョンの塗布には、ロールコータで塗布する方法、支持体をディスパージョン中に浸漬して引き上げる方法、ディスパージョンをスプレーする方法、ディスパージョンを刷毛塗する方法、ディスパージョンを流延する方法等を使用できる。上記ディスパージョンの濃度は、塗布方法に応じて設定されるが、通常 $40\% \sim 60\%$ とされる。

【0013】本発明により製造された光触媒体においては、ディスパージョンの光触媒微粒子と樹脂バインダーとの間に空気層が存在し、この空気層が光触媒層の連続気泡組織のために外気と通じているから、空気が光触媒

微粒子の外表面にはほぼ全面で接触して通過し、空気中の細菌や有害ガスを活性化光触媒微粒子で効率よく酸化分解できる。また、光触媒微粒子を担持している樹脂、例えばポリテトラフルオロエチレンが難分解性であるから、樹脂バインダーを崩壊無く長期安定に保持でき、かつ、光触媒微粒子を樹脂層の気泡内に抱き込ませてあるから、光触媒微粒子を長期にわたり安定に担持できる。従って、空気中の細菌や有害ガスを長期にわたり効率よく酸化分解できる。

【0014】本発明により製造された光触媒体の使用での活性化（励起）は、紫外線の照射の外、プラズマ照射によっても行うことができる。本発明により製造された光触媒体は除菌、防汚、防臭、浄化等に使用でき、具体的には、空気浄化装置や冷蔵庫内に配設し、室内装材から発生する溶剤ガスの分解除去や果物や農作物の熟成を速めるエチレンの分解除去等にも使用できる。

【0015】

【実施例】

【実施例】支持体には、厚み $80 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン含浸ガラスクロスシートを使用した（厚み $50 \mu\text{m}$ ガラスクロスのポリテトラフルオロエチレン水ディスパージョンへの浸漬、 $100^\circ\text{C} \times 60$ 秒の加熱による水の蒸発除去、 $370^\circ\text{C} \times 90$ 秒の加熱による焼成の一連の処理を二回繰り返して得た）。熔融粘度 $10^{12}$ のポリテトラフルオロエチレン粉末（粒子径はほぼ $0.25 \mu\text{m}$ ）とアナターゼ型酸化チタン微粒子（粒子径 $0.02 \mu\text{m}$ ）を重量比 $6:4$ で含有する固形分濃度 $40\%$ の水ディスパージョンを調製した。このディスパージョンをロールコータで上記支持体の片面に塗布し、 $100^\circ\text{C} \times 60$ 秒の加熱で水を蒸発・除去し、更に $370^\circ\text{C} \times 90$ 秒の加熱で焼成し、厚み $3 \mu\text{m}$ の光触媒層を形成した。この光触媒層の気孔率は $7\%$ であった。

【0016】この光触媒体を $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 片に切断し、大腸菌濃度 $10^5$ 個/ミリリットルの菌液 $0.5$ ミリリットルを光触媒層上に滴下し、ブラックライト（紫外線強度 $0.1 \text{ mW/cm}^2$ ）を照射し、寒天培養してコロニー数を測定する殺菌試験を行ったところ、 $1$ 時間照射で $10$ 個以下に減少した。光照射なしの場合、 $3$ 時間経過後でも、菌数は殆ど減少せず、ほぼ $10^5$ 個のままであった。また、市販の $15 \text{ W}$ のブラックライトをセットした内容積 $4$ リットルの密閉容器中に、光触媒体の $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 片を光触媒層をブラックライトに向けて配置し、悪臭物質としてトリメチルアミン $100 \text{ ppm}$ を注入した後、ブラックライトを点灯して $1 \text{ mW/cm}^2$ の紫外線を照射し、所定時間の照射後、ガスクロマトグラフを用いて容器内のアセトアルデヒド濃度を測定するアセトアルデヒド分解試験を行ったところ、 $60$ 分紫外線照射でアセトアルデヒド濃度が $30 \text{ ppm}$ に減少した。

【0017】【比較例】実施例に対し、光触媒層形成用

の水ディスパージョン中のポリテトラフルオロエチレンを、熔融粘度が1.0<sup>\*</sup>ポアズのパーフルオロアルキルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体に置換した以外、実施例と同じとした。光触媒層の気孔率は1%であった。実施例と同様にして殺菌試験を行い、照射1時間後の菌数を測定したところ、約10<sup>4</sup>個であった。また、実施例と同様にしてアセトアルデヒド分解試験を行い、60分紫外線照射後でのアセトアルデヒド濃度を測定したところ、ほぼ90ppmであった。

【0018】このように、比較例が実施例に比べ、殺菌性及びアセトアルデヒド分解性等に劣るのは、パーフルオロアルキルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体が光触媒微粒子によく加熱融着し、光触媒微粒子の表面の大部分がパーフルオロアルキルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体で覆われること、パーフルオロアルキルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体の熔融粘度が低く焼成時に粉末形態を保持し難く、焼結粉末間に間隙が残存し難いこと等によると推定される。

\*

## \*【0019】

【発明の効果】本発明により製造された光触媒体においては、光触媒微粒子とバインダー樹脂との間に微細空気層が存在し、その空気層と樹脂層の連続気泡との繋りにより外部の空気が光触媒微粒子のほぼ全面に接触して流通するから、その空気中細菌等に対する活性光触媒微粒子の酸化分解効率を向上できる。また、光触媒微粒子が樹脂バインダー内に抱えられ、かつ樹脂自体が難分解性であるから、光触媒微粒子を安定に担持できる。従って、本発明によれば、長期間優れた効率で除菌、防汚、防臭、浄化を行い得る光触媒体をディスパージョンの塗布、乾燥及び焼成の一連の工程で容易に製造できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により製造された光触媒体を示す図面である。

## 【符号の説明】

- |   |      |
|---|------|
| 1 | 支持体  |
| 2 | 光触媒層 |

【図1】

